Über die gemeinsame Autoxydation von Phosphor und Olefinen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Wilhelm Werniger

aus Friedenau.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juni 1936

Tag der Promotion: 10. Dezember 1936

1936

Druck: Triltsch & Huther, Berlin O 27

536

Referenten: Prof. Dr. Leuchs

Prof. Dr. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Autoxydation von Olefinen und von Phosphor.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Autoxydation eines in indifferenten Flüssigkeiten (Cyclohexan) gelösten bzw. suspendierten Gemisches von Olefinen und farblosem Phosphor. Ein Gemisch dieser Art nimmt bereits bei Zimmertemperatur und Ausschluß von Licht mit großer Geschwindigkeit molekularen Sauerstoff auf, während sowohl Lösungen fast aller Olefine als auch Lösungen bzw. Suspensionen farblosen Phosphors in Cyclohexan unter gleichen Bedingungen nahezu völlig widerstandsfähig gegen molekularen Sauerstoff sind. (1)
Unter günstigeren Reaktionsbedingungen (z. B. Belichtung) tritt jedoch auch Autoxydation der reinen Olefine ein.

Diese Fähigkeit der Olefine, sich mit molekularem Sauerstoff zu vereinigen, ist seit langem bekannt, und die dabei eintretenden Reaktionen wurden vielfach, z. T. auch präparativ untersucht.

Engler (2) untersuchte die Autoxydation von Terpentinöl, Trimethyläthylen und Hexylen. Hexylen lieferte ein Autoxydationsprodukt von stark sauren Eigenschaften, dessen Sauerstoffgehalt größer war, als sich für das primäre Moloxyd $C_6H_{12}O_2$ berechnet.

Dufraisse (3) stellte den Erfahrungssatz auf, daß Olefine mit unsymmetrisch zur Doppelbindung gelegenen negativen Liganden leicht autoxydiert werden (z. B. Diphenyläthylen), während symmetrisch gebaute Körper von molekularem Sauerstoff nicht angegriffen werden (z. B. Stilben).

Stephens (4) erhielt durch 3—4 Monate langes Einwirken von Sauerstoff auf Cyclohexen eine geringe Menge eines peroxydhaltigen Oeles. Die Analyse stimmte auf ein Peroxyd des Cyclohexens $C_6H_{10}O_2$.

Zu einem ähnlichen Körper kamen Zelinsky und Borissow (5) durch 5 Monate lange Sauerstoffeinwirkung auf Cyclohexen. Es wurde nur die Hälfte der berechneten Sauerstoffmenge absorbiert, doch erhielten die Autoren nach dreimonatigem Stehenlassen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ein Oel von der Formel $C_6H_{10}O_2$.

In der Diskussion zu einem Vortrag von Rieche über cyclische Peroxyde bemerkte Schrader (6), daß ein Cyclohexenperoxyd durch Einwirkung molekularen Sauerstoffes auf Cyclohexen erhalten werden kann. Die Konstitution wurde aufgeklärt einmal durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch

Cyclohexanglykol entsteht, weiterhin durch Reduktion des Peroxydes mit neutralem Natriumsulfit. Hierbei entsteht Cyclohexanol.

Staudinger (7) wies bei der Autoxydation von asymmetrischem Diphenyläthylen die Bildung eines primär entstehenden Moloxydes nach, das sich rasch polymerisiert und als hochmolekulares Produkt isoliert wurde. Aus 10 g Diphenyläthylen wurde nach dreitägiger Sauerstoffeinwirkung unter starker Belichtung etwa 1 g des hochmolekularen Autoxydationsproduktes erhalten.

Ueber die Autoxydation des Phosphors wurde in präparativer Hinsicht wenig gearbeitet; insbesondere ist die Reaktion von Phosphor mit Sauerstoff unter Feuchtigkeitsausschluß kaum untersucht.

Cruickshank Miller (8) fand, daß bei der Autoxydation festen farblosen Phosphors bei 11° und verschiedenen Sauerstoffdrucken stets ein Verhältnis von O zu P wie 2,16 : 1 resultiert. Das entstandene Produkt enthält hauptsächlich Phosphortetroxyd und Phosphorpentoxyd. Phosphortetroxyd ist gegen molekularen Sauerstoff bis zu Temperaturen von 350—400° beständig.

Die Autoxydation festen farblosen Phosphors ist jedoch experimentell außerordentlich schwer zu bearbeiten. Einmal kann die bei der Autoxydation auftretende Reaktionswärme sich so steigern, daß eine teilweise oder völlige Verbrennung des Phosphors eintritt. Zweitens können die Autoxydationsprodukte Reste elementaren Phosphors durch oberflächliche Bedeckung vom Sauerstoff abschließen.

Deshalb untersuchte Blaser (9) die Autoxydation feinverteilten, farblosen Phosphors, der unter einem indifferenten Lösungsmittel (Kohlenstofftetrachlorid) suspendiert war. Sauerstoffaufnahme und Analyse stimmten auf ein Phosphortrioxyd, das jedoch von dem bei unvollständiger Verbrennung entstehenden dimeren Phosphortrioxyd verschieden war.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Dr. habil. B. Blaser unternommen, um experimentelle Grundlagen für die weitere Aufklärung dieses Phosphor-Autoxydationsproduktes zu gewinnen.

Zur Geschichte der Autoxydation von Phosphor in Gegenwart von Olefinen.

Die Reaktion zwischen Phosphor, Olefinen und Sauerstoff ist bisher, außer von R. Willstätter und E. Sonnenfeld (10), über deren Arbeit noch berichtet werden soll, von früheren Autoren nur kurz und wenig eingehend beschrieben worden. Allen Arbeiten gemeinsam ist das Fehlen von Untersuchungen quantitativer Art, die den Reaktionsmechanismus klären könnten.

L. Jonas (11) erhielt durch Auflösen von Phosphor in Terpentinöl und Citronenöl in geschlossenen Gefäßen Verbindungen, die zu einer walratähnlichen Masse erstarrten.

H. Köhler und Schimpf (12) trugen in Terpentinöl von 40° nach und nach Phosphor ein und schüttelten das Gemisch. Beim Erkalten entstand eine walratähnliche Masse, die sich an der Luft in ein harziges Produkt mit sauren Eigenschaften verwandelte, dessen Bariumsalz die Formel $C_{20}H_{15}PO_2Ba$ haben sollte.

Nach S. Minovici (13) entsteht aus der Lösung von Phosphor in Terpentinöl bei Gegenwart von Luft eine paraffinähnliche Masse, die sich auf Ton trocknen läßt und die ungefähre Formel eines „monoterpinigen Phosphits" besitzt: $C_{10}H_{15}PO(OH)_2$.

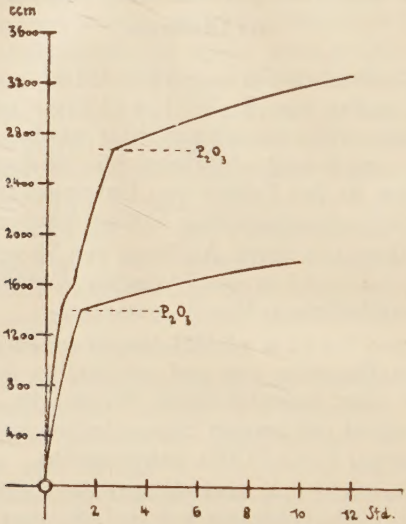
A. Colson (14) beschrieb die Wirkung des Phosphors auf die Oxydation von Terpentinöl als „Semikatalyse", d. h. Phosphor ist ein Katalysator, der selbst in das Reaktionsprodukt eingeht. Es entstand ein käsiger oder kolloidaler Niederschlag von der Formel $(C_{10}H_{16}O_3)_2PO_4H_3$, der von Wasser nicht angegriffen wurde und neutral reagierte.

Eingehend beschäftigt sich die oben erwähnte Arbeit von Willstätter und Sonnenfeld mit diesen Reaktionen.

Willstätter und sein Mitarbeiter suspendierten farblosen Phosphor in einem indifferenten Lösungsmittel (Cyclohexan oder Benzol), fügten ein Olefin hinzu und schüttelten das Gemisch mit Sauerstoff. Als Reaktionsgefäß diente eine Schüttelbirne, die zum Einfüllen der Reaktionsmischung mit einem Schliffstopfen und zur Zuleitung des Sauerstoffs mit einem Glasrohr versehen war. Ein Kühlmantel, der von Wasser durchströmt wurde, diente zur Mäßigung der Reaktion. Der Sauerstoff wurde graduierten Zylindern entnommen.

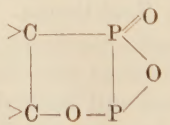
Die Absorptions-Zeit-Kurven (Fig. 1) wiesen scharfe Knickpunkte auf für solche Sauerstoffmengen, die einer Verbindung Olefin - P_2O_3 entsprachen; die Sauerstoffaufnahme war scharf beendet bei einem Verhältnis Olefin : Phosphor : Sauerstoff wie 1 : 2 : 4.

Diese Verhältnisse wurden bestätigt teils durch Analyse der entstehenden Produkte, teils durch Zurücktitrieren des im Ueberschuß angewandten Olefins mittels Broms, oder durch allmähliches Eintragen von Phosphor bis zur Beendigung der Sauerstoffaufnahme.



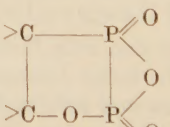
Figur 1.

Die Reaktionsprodukte wurden auf der Nutsche mit Benzol und niedrigsiedendem Petroläther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Sie waren weiß bis gelblich, meist kristallin, teils wohlkristallisiert und forderten gemäß ihrem Verhalten gegenüber hydrolysierenden und oxydierenden Mitteln Formeln, die den damals üblichen Formeln der Nitrosite und Nitrosate entsprechen, also:



Phosphorit

und



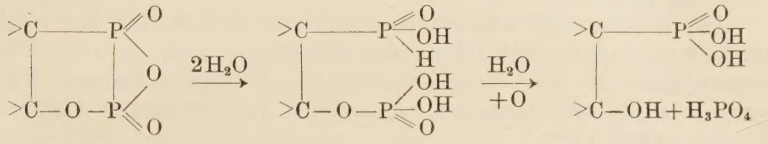
Phosphorat.

Mit W a s s e r reagierten diese Produkte heftig unter Zischen, wobei in der Hauptsache eine Esterphosphorsäure entstand. Diese konnte durch Aussalzen mit Ammoniumchlorid als gummiartige Masse gewonnen werden. Sie besaß reduzierende Eigenschaften. Ihre Erdalkalisalze waren in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte. Analysen wurden nicht ausgeführt.

Hydrolysierte man statt mit Wasser mit 40-prozentiger Salpetersäure, so erhielt man als Hydrolysen- und Oxydationsprodukte der Estersäure Orthophosphorsäure und eine Phosphinsäure.

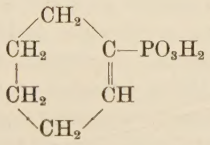
Die entstandene Phosphorsäure wurde aus der kalten, stark verdünnten Lösung mit Magnesiamixtur gefällt. Sie entsprach fast der Hälfte des angewandten Phosphors (43—44 %).

Auf Grund dieser Ergebnisse stellte Willstätter folgendes Schema des Hydrolysenganges auf:



Phosphorat — Estersäure — Phosphinsäure

Die Phosphinsäure (isoliert wurde die aus Cyclohexen entstandene Verbindung) wurde als unlösliches amorphes Bleisalz gefällt, das der Analyse nach das Salz einer Cyclohexenylphosphinsäure



sein sollte. (Pb gef. 55, 70 %, für $C_6H_9PO_3Pb$ ber. 56, 40 %.)

Die Arbeit wurde vorzeitig abgebrochen, da Herr E. Sonnenfeld zum Heeresdienst einberufen wurde.

Unterschiede in der Versuchsanordnung zwischen der Arbeit von Willstätter und Sonnenfeld und der vorliegenden.

Die Arbeitsweise der beiden genannten Autoren konnte an einigen Stellen zu ungenauen oder falschen Ergebnissen führen. An diesen Stellen bin ich deshalb anders verfahren.

I. Einwägen des Phosphors.

Willstätter verwandte für seine Versuche sog. schwammförmigen Phosphor. Phosphor wurde unter warmem Wasser geschmolzen und die Suspension bis zum Erstarren des Phosphors kräftig geschüttelt. Der auf diese Weise fein verteilte Phosphor wurde zur Anwendung für einen Versuch auf der Nutsche abgesaugt und rasch mit Aceton und Aether nachgewaschen. Durch die Verdunstungskälte wird der Phosphor für einige Minuten vor Entzündung bewahrt. Er wurde dann unter dem für den Versuch in Aussicht genommenen

Verdünnungsmittel (Benzol oder Cyclohexan) in einem tarierten Wägeglas gewogen.

Durch diese Arbeitsweise waren zwei Fehlermöglichkeiten gegeben:

Erstens ist das Abwägen des Phosphors unter einem so leicht verdunstenden Lösungsmittel wie Benzol oder Cyclohexan mit Wägeungenauigkeiten verbunden, die eine analytische Auswertung der Versuche trüben können. Hinzu kommt die Ungenauigkeit der Wägung durch am Phosphor anhaftenden Aether.

Zweitens gelangt wegen der durch die Verdunstung des Aethers bewirkten starken Abkühlung des Phosphors eine gewisse Menge Feuchtigkeit in das Reaktionsgemisch. Unkontrollierbare Nebenreaktionen können dann das Gesamtbild des Vorganges unter Umständen verschieben.

Vermieden wurden diese Fehlerquellen auf folgende Weise: Der durch Wasserdampfdestillation gereinigte Phosphor wird genau wie bei Willstätter und Sonnenfeld gepulvert und mit Wasser, Aceton und Aether auf der Nutsche gewaschen. Dann wird der noch ätherfeuchte Phosphor in ein luftleer tariertes Wägeglas mit eingeschliffenem Hahn gebracht, das Gefäß evakuiert und auf Konstanz gewogen.

Man muß hierbei peroxydfreien Aether benutzen, da sonst Verschmierung des Phosphors mit flüchtigen Stoffen eintritt. Durch einen mittels Schliffs auf den Hahn aufsetzbaren Trichter kann dann in das gewogene Gefäß Lösungsmittel eingesaugt werden.

Auf diese Weise ist quantitative Wägegenauigkeit, verbunden mit recht weitgehender Trockenheit des Phosphors, ermöglicht. Mehrere Reinheitsbestimmungen, die an dem so behandelten Phosphor gemacht wurden, gaben Werte, die in der Fehlergrenze der Bestimmung lagen (99,4 bis 100,3 % Phosphor).

II. Füllen der Schüttelbirne.

Willstätter und Sonnenfeld geben nicht an, ob sie die in der Birne befindliche Luft hinreichend durch Sauerstoff verdrängten und ob sie den Sauerstoff auf Stickstoffreiheit prüften. Es kann nämlich geschehen, daß sich die Absorption, ohne tatsächlich beendet zu sein, verlangsamt, weil sich in der Schüttelbirne Stickstoff angesammelt hat und die Sauerstoffdiffusion durch diesen hindurch nur langsam vor sich geht. Vielleicht hat diese Fehlerquelle die beiden Autoren zur Annahme von Knickpunkten in den Absorptions-Zeit-Kurven geführt.

Ich habe deshalb den Inhalt des Schüttelkolbens, der beim Eintragen des Phosphors mit Kohlendioxyd gefüllt war, durch zweimaliges Evakuieren und Einströmenlassen möglichst reinen Sauerstoffs weitgehend von Fremdgasen befreit. Außerdem wurde bei großen Ansätzen beim starken Nachlassen der Absorptionsgeschwindigkeit (was bei verschiedenen, keineswegs verbindungsmäßig definierten Sauer-

stoffmengen vorkam) die Birne geöffnet und mit Hilfe eines fast auf den Flüssigkeitsspiegel reichenden, entsprechend gebogenen Rohres mit Sauerstoff durchgespült. Explosionen kamen hierbei nur selten und dann in harmlosem Umfang vor. Die Versuche wurden erst dann als beendet angesehen, wenn nach erneuter Füllung des Reaktionsgefäßes mit Sauerstoff keine weitere Autoxydation beobachtet wurde.

III. Absaugen und Trocknen des Autoxydationsproduktes.

Willstätter und Sonnenfeld saugten das Produkt auf offner Nutsche ab und wuschen mit Benzol und niedrigsiedendem Petroläther nach. Hierbei konnte das sehr hygroskopische Phosphorat größere Mengen Luftfeuchtigkeit aufnehmen, die bei der Trocknung nicht mehr zu entfernen waren.

Die Trocknung dieses äußerst voluminösen Reaktionsproduktes nach Willstätter durch einfaches Stehenlassen, selbst im evakuierten Exsiccator, dürfte kaum ein lösungsmittelfreies, einigermaßen analysenreines Produkt liefern. (9)

Ich verfuhr deshalb auf folgende Weise:

Der Inhalt der Schüttelbirne wurde durch zwei- bis dreimaliges Ausspülen mit Schwefelkohlenstoff in ein oben verengtes Druckfiltergerät mit Sinterplatte gebracht und unter dem Druck eines trocknen indifferenten Gases (Bombenstickstoff) filtriert. Mittels eines mit Schwefelkohlenstoff gefüllten, durch Gummistopfen mit dem Filtergerät luftdicht verbundenen Hahntrichters, der ebenfalls unter dem Gasdruck stand, konnte das Produkt gut nachgewaschen werden. Außer größerer Wasserfreiheit erreichte ich durch diese Behandlung des Reaktionsproduktes auch Befreiung von unter Umständen noch nicht umgesetztem Phosphor. Das Produkt selbst ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, geht nur zuweilen als ganz schwache Trübung durch das Filter.

Getrocknet wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffinschnitzeln. Es wurde solange evakuiert, bis der Exsiccator das Vakuum hielt, d. h. bis die Hauptmenge der organischen Flüssigkeiten verdampft war. Da dies mehrere Stunden in Anspruch nahm, wurde zur Vermeidung des Eindringens von Wasserdampf in den Exsiccator zwischen diesen und die Wasserstrahlpumpe ein Calciumchloridrohr geschaltet.

Freiheit vom Lösungsmittel wird so selbst bei mehrtägigem Stehen nicht erreicht, wie auch Blaser (9) bei seinen Autoxydationsversuchen mit Phosphor fand. Blaser gibt an, daß seine so getrockneten Produkte, die mit den hier behandelten in den äußeren Eigenschaften große Aehnlichkeit haben, noch bis zu 20 % Lösungsmittel enthielten, das erst in der Trockenpistole bei 0,2 mm und 80 bis 100° entfernt werden konnte. Wegen dieser Schwierigkeiten und der außerordentlichen Hygroskopizität wurde auf eine Analyse dieser Verbindungen verzichtet.

IV. Hydrolyse und Oxydation des Autoxydationsproduktes.

Willstätter trug seine Reaktionsprodukte in 40-prozentige Salpetersäure ein. Die Salpetersäure sollte das Phosphorat hydrolysieren und oxydieren.

Bei meinen Versuchen wurde trotz guter Eiskühlung unter diesen Umständen die Reaktion fast stets so heftig, daß starke Verneblungen und gelegentlich Entflammungen eintraten. Deshalb wurde die konzentrierte Salpetersäure (65-proz.) mit dem gleichen Volumen Eis verdünnt.

Eine Stickoxydentwicklung konnte sowohl bei Anwendung konzentrierter als auch verdünnter Salpetersäure nicht wahrgenommen werden. Außerdem zeigte die mit Salpetersäure behandelte Lösung gegenüber ammoniakalischer Silbernitratlösung starke reduzierende Eigenschaften.

Man kann diese Tatsache mit der von Blaser und Matei (15) festgestellten Beständigkeit der phosphorigen Säure selbst gegen konzentrierteste Salpetersäure (86 proz.) in Verbindung bringen.

Eine vollkommene Oxydation der Lösung gelang mir in bicarbonatalkalischem Medium durch Zugabe überschüssigen Broms. Das nicht umgesetzte Brom wurde nach etwa einstündiger Einwirkung durch konzentriertes Ammoniak zerstört.

V. Isolierung der Phosphinsäure.

Aus der von Phosphorsäure befreiten Lösung fällten Willstätter und Sonnenfeld ein amorphes Bleisalz. Die Bleibestimmung zeigte annähernd den für ein Salz einer Cyclohexenylphosphinsäure berechneten Wert. Der Kohlenstoff- und Phosphorgehalt wurden nicht festgestellt.

Aus einer solchen Bestimmung kann wenig geschlossen werden. Ein amorphes Bleisalz, das, wie eigne Versuche ergaben, nur in neutralem bzw. schwach ammoniakalischem Medium mit Bleiessig fällbar ist, kann einen undefinierten Bleigehalt haben. Wegen seiner voluminösen Beschaffenheit läßt es sich außerdem nicht von Verunreinigungen befreien. Es fällt z. B. stets Bleichlorid mit aus, da die Lösung wegen der zugesetzten Magnesiamixtur große Mengen Chlorionen enthält.

Stellt man in diesem Bleisalz den Kohlenstoff- und Phosphorgehalt fest, so zeigt sich, daß nicht das Salz der von Willstätter angenommenen Monophosphinsäure vorliegen kann. Mehrfache von mir durchgeführte Bestimmungen zeigten, daß das Atomverhältnis C : P = 6 : 1,75; 6 : 1,75; 6 : 1,59 war, während nach Willstätter das Verhältnis 6 : 1 zu erwarten war.

Für die späteren Versuche habe ich zur Abscheidung der Säure das Zinksalz benutzt, welches in reinerer Form zu gewinnen war. Dieses diente als Ausgangsmaterial für weitere Derivate der Säure (Ammoniumsalz, Silbersalz, Ester).

Theoretischer Teil.

Versuche zur Autoxydationsgeschwindigkeit.

Willstätter hat bei seinen Messungen der Autoxydationsgeschwindigkeit Cyclohexen benutzt. Ich habe Cyclohexen und Trimethyläthylen verwandt.

Feinverteilter Phosphor wurde in einer Schüttelbirne mit überschüssigem Olefin und dem als Verdünnungsmittel dienenden Cyclohexan zusammengebracht. Dann wurde das Gemisch unter Schütteln der Einwirkung trocknen gasförmigen Sauerstoffs ausgesetzt. Die Sauerstoffaufnahme konnte quantitativ an graduierten Gasometern verfolgt werden.

Die Gasabsorption ist wesentlich abhängig von der Schüttelgeschwindigkeit und kann durch deren Verlangsamen fast zum Stillstand gebracht werden.

Die Reaktion war erst bei Sauerstoffmengen beendet, die zum Teil beträchtlich oberhalb der nach Willstätter zu erwartenden Werte lagen.

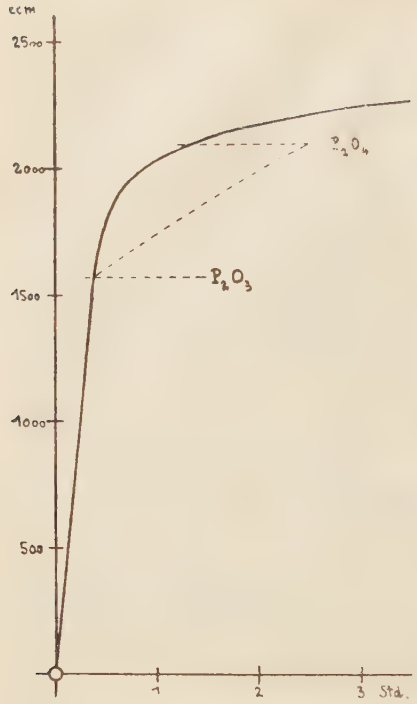
So nahm ein Gemisch von 1,6579 g Phosphor und 10,0 g Cyclohexen 1386 ccm Sauerstoff auf, an Stelle der für die Verbindung Olefin - P_2O_4 berechneten 1195 ccm. Das entspricht einem Verhältnis von Phosphor : Sauerstoff wie 2 : 4,8. Aehnliche Versuche gaben Werte wie 2 : 4,4; 2 : 4,3; 2 : 4,4.

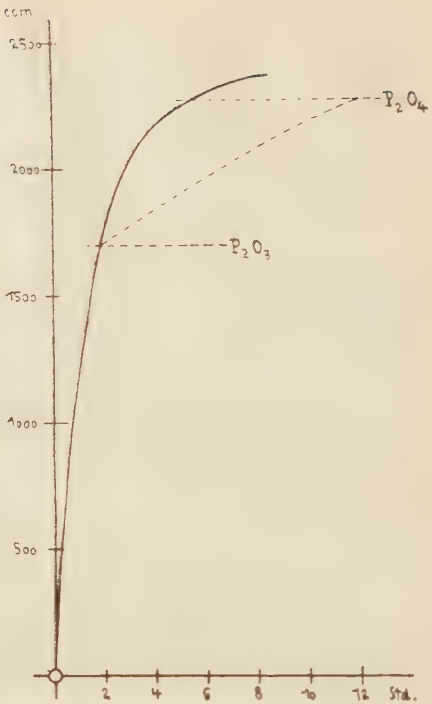
Analoge Autoxydationen wurden mit Trimethyläthylen unternommen: 2,6579 g Phosphor verbrauchten in Gegenwart von 6,3 g Trimethyläthylen 2338 ccm Sauerstoff, anstatt 1920 ccm. Das Verhältnis Phosphor : Sauerstoff war hier 2 : 4,83. Weitere auf demselben Wege gefundene Werte waren 2 : 4,5; 2 : 4,5; 2 : 4,2; 2 : 4,5.

Nimmt man bei möglichst gleichmäßiger Schüttelgeschwindigkeit Absorptions-Zeit-Kurven auf, so zeigen diese keinerlei Unstetigkeit. Insbesondere wurde im Gegensatz zu den Beobachtungen Willstätters kein Knickpunkt an den Stellen, die einem Verhältnis von Phosphor : Sauerstoff wie 2 : 3 entsprachen, gefunden. Die Kurven verlaufen vielmehr stetig. Sie sind (Fig. 2—4) typische Erschöpfungskurven mit steil beginnendem und flach endendem Verlauf. Vergleichshalber wurde der Gang der Absorption, wie er nach Willstätter verlaufen müßte, punktiert eingezeichnet.

Da aus der Form der Kurven nicht auf die Bildung eines „Phosphorits" zu schließen war, habe ich noch auf einem anderen Wege versucht, die Entstehung dieser Verbindung nachzuweisen.

Die Reaktionsansätze wurden vorzeitig unterbrochen, der nicht umgesetzte Phosphor aus dem Reaktionsprodukt durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff entfernt und seine Menge analytisch ermittelt. Es wurde dann berechnet, in welchem Atomverhältnis der umgesetzte Phosphor zum aufgenommenen Sauerstoff stand:

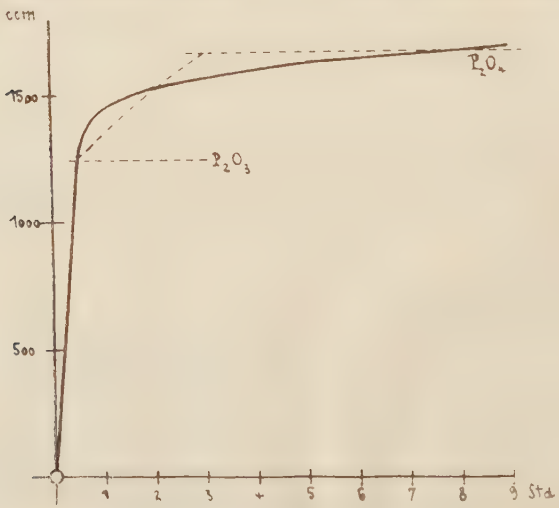




Autoxydation von Phosphor und Trimethyläthylen

Figur 2
Große Schüttelgeschwindigkeit

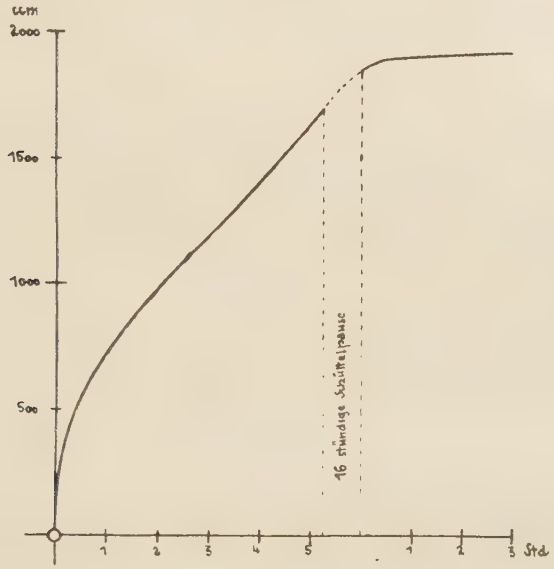
Figur 3
Kleine Schüttelgeschwindigkeit



Autoxydation von Phosphor und Cyclohexen
Figur 4

Die Autoxydation von Phosphor und Trimethyläthylen wurde unterbrochen bei einer Sauerstoffmenge, die einem Verhältnis von 2 Atomen Phosphor zu 2 Atomen Sauerstoff entsprach. Durch Bestimmung des unumgesetzten Phosphors ergab sich, daß für 2 Atome Phosphor 3,62 Atome Sauerstoff verbraucht waren.

Eine weitere Autoxydation in Gegenwart von Trimethyläthylen wurde bei dem Verhältnis von 2 Atomen Phosphor zu 3 Atomen Sauerstoff unterbrochen. Es zeigte sich, daß mit 2 Atomen Phosphor 3,8 Atome Sauerstoff reagiert hatten. Bei Verwendung von Cyclohexen wurde unter denselben Versuchsbedingungen gefunden, daß sich 2 Atome Phosphor mit 3,2 Atomen Sauerstoff umsetzten.



Figur 5

Auch aus diesen Versuchen erhellt, daß bei der Autoxydation von Phosphor und Olefinen die von Willstätter als „Phosphorite" bezeichneten Verbindungen der Zusammensetzung Olefin - P_2O_3 nicht nachzuweisen waren.

Autoxydiert man eine Phosphor-Suspension bei Gegenwart einer für die Bildung von Olefin - P_2O_4 nicht ausreichenden Cyclohexenmenge, so zeigt sich, daß die Sauerstoffaufnahme nicht bei der auf den eingewogenen Phosphor berechneten Menge stillsteht, wie dies Willstätter beobachtete. Bei meinen Versuchen (2,8493 g Phosphor und 1,4312 g Cyclohexen) hatte sich fast der gesamte Phosphor (99,1 %) mit Sauerstoff umgesetzt, während nach Willstätter nur 38,1 %, entsprechend der angewandten Olefinmenge, reagieren durften.

Die aufgenommene Absorptions-Zeit-Kurve (Fig. 5) gibt keinen Anhalt für das primäre Entstehen einer einzelnen wohldefinierten Verbindung. Es scheinen sich vielmehr 2 Erschöpfungskurven zu überlagern. Die erste auftretende Krümmung würde dann die Verarmung an Cyclohexen, die zweite die an Phosphor darstellen.

Zusammenfassend kann man also über die Vorgänge bei der gemeinsamen Autoxydation von Phosphor und Olefinen folgendes aussagen: Es verlaufen, wahrscheinlich durch gegenseitige Katalyse der Reaktionspartner, neben der Bildung eines organischen Phosphoroxydes Einzelautoxydationen des Phosphors und des Olefins nebenher.

Eigenschaften und Hydrolyse der Autoxydationsprodukte.

Zur Gewinnung größerer Mengen des Produktes wurde auf vollständige Beendigung der Reaktion kein Wert gelegt. Vielmehr wurden die Versuche bei sinkender Reaktionsgeschwindigkeit unterbrochen. Das Atomverhältnis war an dieser Stelle etwa $P_2O_{3,8}$ bis $P_2O_{3,9}$. Unumgesetzter Phosphor konnte aus dem Produkt durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff entfernt werden.

Das getrocknete Reaktionsprodukt ist ein gelblich-weißes, sehr hygroskopisches Pulver von phosphinartigem Geruch. Die ihm von Willstätter zugeschriebene wohlkristallisierte Struktur konnte ich nicht feststellen, fand es vielmehr stets amorph.

Willstätter beschreibt einen Reagensglasversuch, der die Entstehung des Phosphorates im Kleinen zeigt: Ein mit Phosphor, Cyclohexen und Benzol bzw. Cyclohexan beschicktes Reagensglas, das ein Calciumchloridrohr trägt, wird nach gelindem Erwärmen unter Luftzutritt stehen gelassen. Nach einigen Stunden sollen sich schöne weiße Nädelchen von 3—4 mm Länge abscheiden.

Dieser Versuch wurde von mir mit Cyclohexen sowohl als auch mit Trimethyläthylen sehr häufig wiederholt. Es gelang mir in keinem Falle, kristallisierte Produkte zu erhalten. Es bildete sich vielmehr an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut von Phosphorat, die weiteren Sauerstoffzutritt zum Reaktionsgemisch verhinderte. Zerstörte man durch leichtes Schütteln diese Haut, so zerfiel sie in radiale Lamellen, die zwar auf den ersten Blick für Kristalle gehalten werden konnten, sich aber unter dem Mikroskop als völlig unregelmäßig geformte zerrissene Teilchen der amorphen Haut erwiesen.

Trägt man das getrocknete Autoxydationsprodukt vorsichtig in eisgekühlte verdünnte Salpetersäure ein, so löst es sich darin unter starker Erwärmung. Zur Beendigung der Hydrolyse wird auf das Achtfache verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Das entstehende Gas ist kein Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd. Es ist auch, zumindest in seinen letzten Anteilen, phosphorfrei. Es wurde nicht näher untersucht.

Das so erhaltene Hydrolysat sollte nach Willstätter den Phosphor je zur Hälfte als Phosphorsäure und als ein organisches Derivat von ihr enthalten. Im Widerspruch hierzu stehen aber die von mir beobachteten sehr starken reduzierenden Eigenschaften der Lösung gegen schwach ammoniakalische Silbernitratlösung. Ihre Oxydation gelingt, wie schon gesagt, in bicarbonatalkalischem Medium durch Brom. Nun erst konnte der gesamte anorganisch gebundene Phosphor als Magnesium-ammoniumphosphat gefällt werden. Zur vollständigen Fällung war es nötig, das Hydrolysat mit einem großen Ueberschuß von Magnesiamixtur längere Zeit zu schütteln oder tagelang unter häufigem Umrühren stehen zu lassen. Die Phosphinsäure wurde schließlich als Zinksalz isoliert.

Zur Feststellung der Verteilung des Phosphors auf die einzelnen Hydrolysenprodukte wurde ein Autoxydations- und Hydrolysenversuch quantitativ verfolgt. Es wurden dabei folgende Prozentzahlen gefunden:

Unumgesetzter Phosphor	:	0,9 %
Phosphor im Magnesium-ammoniumphosphat	:	60 %
„ im Zinksalz der Phosphinsäure	:	17 %
„ in der Mutterlauge des Zinksalzes	:	10 %
		88 %

Es sind also mehr als 50 % Phosphorsäure entstanden, wie auch nach der Kinetik der Autoxydationsvorgänge zu erwarten war. Da die Phosphorsäure, wie aus weiteren Versuchen hervorgeht, nicht durch Hydrolyse des Phosphorates entstanden sein kann, ist sie als Hydrolysen- und Oxydationsprodukt eines aus Phosphor durch Autoxydation entstandenen Oxydes aufzufassen.

Da das Zinksalz der Phosphinsäure unter den bei der Fällung angewandten Bedingungen praktisch unlöslich ist, muß der in der Mutterlauge gefundene Phosphor einer weiteren, noch nicht geklärten Verbindung entstammen. Für den Verlust der 12 % nicht gefundenen Phosphors ist wohl neben unvermeidlichen mechanischen Verlusten die bei der Hydrolyse des Produktes auftretende Phosphinbildung verantwortlich.

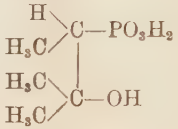
Die Hydrolysenversuche ergaben zusammengefaßt folgendes:

Das Reaktionsprodukt der Autoxydation zerfällt bei der Hydrolyse nicht einheitlich in 50 % Phosphorsäure und 50 % Phosphinsäure, sondern gibt in der Hauptsache Phosphorsäure und mehrere organische Phosphorverbindungen, deren eine als Zinksalz gefällt wurde.

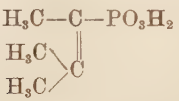
Versuche zur Konstitutionsbestimmung der Phosphinsäure.

Zinksalze von Phosphinsäuren habe ich aus Versuchen mit Cyclohexen und Trimethyläthylen gewonnen und untersucht. Sie bildeten

weiße, amorphe, sehr voluminöse Niederschläge. Bei dem Derivat des Trimethyläthylens zeigten die Analysen, die auf Kohlenstoff und Phosphor beschränkt wurden, ein Verhältnis C : P wie 5 : 1,71; 5 : 1,63; 5 : 1,84; 5 : 1,80. Nach den Angaben Willstätters wäre ein Verhältnis von 5 Atomen Kohlenstoff auf 1 Atom Phosphor zu erwarten gewesen; denn analog der Cyclohexenylphosphinsäure Willstätters müßte hier eine Säure folgender Struktur entstanden sein:



bzw. unter Wasserverlust



Bei einem Zinksalz aus Versuchen mit Cyclohexen wurde folgendes Verhältnis gefunden: C : P = 6 : 1,42.

Nach diesen Analysenresultaten, die mit den auf S. 10 erwähnten Analysen der Bleisalze übereinstimmen, lag die Vermutung nahe, daß es sich bei diesem Zinksalz um ein verunreinigtes Salz einer Diphosphinsäure handeln könnte. Versuche, das Zinksalz zu reinigen, schlugen fehl. Deshalb wurde aus dem Zinksalz der Trimethyläthylenverbindung durch Umsatz mit Ammoniumsulfid das Ammoniumsalz und aus diesem durch Zugabe von Silbernitrat das unlösliche Silbersalz gewonnen.

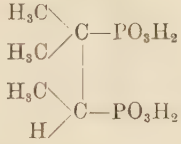
Für alle weiteren Versuche wurde mit Trimethyläthylen gearbeitet, da dieses Olefin am deutlichsten Veränderungen des organischen Restes, insbesondere Spaltung des Moleküls an der Doppelbindung, wegen der starken dadurch eintretenden Molekülverkleinerung zeigen konnte.

Das Silbersalz war rein weiß, amorph. Es verfärbte sich am Licht und beim Trocknen bei erhöhter Temperatur. Die Analysen gaben Werte des Verhältnisses C : P wie 5 : 1,83, 5 : 1,88.

Da auch diese Ergebnisse keinen Einblick in die Zusammensetzung der Phosphinsäure gestatteten, und da das Silbersalz für die Reinigung zu empfindlich war sowie außerdem keinen Aufschluß über die Molekulargröße der Verbindung geben konnte, wurde aus ihm mit Methyljodid der Ester dargestellt. Dieser stellt ein sehr viscoses farbloses Oel vor vom Sdp. 121,5—122° bei 0,15 mm. Aus der Konstanz des Siedepunktes konnte auf weitgehende Reinheit des Esters geschlossen werden. Er wurde deshalb als Ausgangsprodukt für alle weiteren Versuche gewählt.

Analyse und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des Esters stimmen auf Werte, die dem Tetramethylester der Trimethyläthandiphosphinsäure entsprechen. Es kom-

men also auf 1 Molekül Olefin auch in der fertig gebildeten Phosphinsäure 2 Atome Phosphor:



Derartige aliphatische Diphosphinsäuren sind in der Literatur nicht beschrieben. Nur in der Dissertation von P. Nylén (16) ist eine Methan- und eine Propan-(1,3)-diphosphinsäure angegeben, die in manchen Eigenschaften mit der von mir untersuchten Trimethyläthylenverbindung große Aehnlichkeit besitzen. Es gelang jedoch Nylén nicht, Diphosphinsäuren zu synthetisieren, die Phosphor an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen tragen.

Eine weitere Stütze für die angegebene Formulierung der Phosphinsäure gibt die Bestimmung der Molekularrefraktion des Esters aus der Dichte und dem Brechungsexponenten, die ebenfalls nicht anders als durch die Struktur einer solchen Diphosphinsäure gedeutet werden kann.

Endlich wurde noch die freie Säure durch Verseifung aus dem Ester gewonnen und untersucht.

Entsprechend den Beobachtungen Nyléns gelingt die Verseifung des Tetramethylesters nicht in alkalischem Medium, sondern nur bei Anwendung konzentrierter Salzsäure als Spaltungsmittel.

Die so erhaltene Phosphinsäure bildet ein sprödes, nicht kristallisierbares Glas von schwach gelber Farbe.

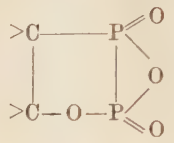
Sie ist in Wasser mit stark saurer Reaktion löslich. Die Titration von zwei Säurewasserstoffen gelang mit ziemlicher Genauigkeit bei Anwendung von Natronlauge oder Barytlauge. Als Indicator wurde Methylrot oder Methylorange benutzt. Die zweite Dissoziationsstufe war viel schwerer und ungenauer festzustellen. Natronlauge versagte hier vollkommen. Einigermaßen den theoretischen Werten entsprechende Zahlen gab Barytlauge beim Arbeiten in der Hitze, da dann das schwer lösliche di-sekundäre Bariumsalz ausfiel. Indicator für diese Stufe war Phenolphthalein oder Thymolphthalein.

Als letzte Bestätigung für die Richtigkeit der Formulierung der Phosphinsäure wurde ihr di-sekundäres Bariumsalz analysiert. Die Werte von C,H,P und Ba stimmten nach dem Trocknen der Substanz bei 100° auf das Monohydrat $C_5H_{10}(PO_3Ba)_2 \cdot H_2O$.

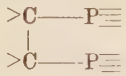
Zusammenfassung.

Bei der gemeinsamen Autoxydation von Phosphor und Olefinen spielen sich komplizierte Reaktionen ab. Eine dieser Reaktionen führt beim Trimethyläthylen zu dem hier untersuchten Trimethyläthylen-Phosphorat.

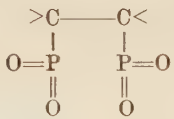
Es ist sichergestellt, daß den Phosphoraten nicht die von Willstätter und Sonnenfeld vorgeschlagene Formel:

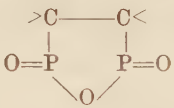


zukommt. Es ist vielmehr irgend ein organisches Phosphoroxyd entstanden, in welchem 2 Atome Phosphor in folgender Weise an den organischen Rest gebunden sind:

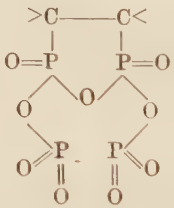


Ueber die Molekulargröße und Struktur dieser Oxyde läßt sich nichts aussagen, da sie stark durch anorganische Oxyde des Phosphors verunreinigt sind. Es kommen z. B. folgende Formelbilder in Frage:





Auch die Bildung von gemischten Anhydriden der Diphosphinsäure mit irgend welchen Säuren des Phosphors ist nicht ausgeschlossen, z. B.:



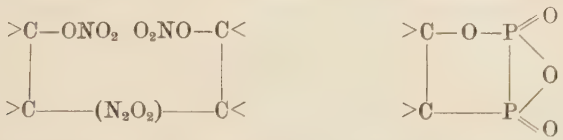
Alle Verbindungen der angegebenen Formulierung müssen bei der Hydrolyse und Oxydation in die Diphosphinsäure übergehen.

Wie die Autoxydation im Einzelnen verläuft, konnte nicht festgestellt werden. Unklar ist z. B., ob der Phosphoratbildung primäre Autoxydation des Phosphors allein vorangeht und sich die entstandenen Intermediäroxyde mit dem Olefin zum Phosphorat vereinigen, oder ob zunächst das Olefin Phosphor anlagert und diese Verbindung dann autoxydiert wird.

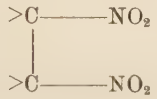
Die primäre Bildung von „Phosphoriten" war nicht nachzuweisen. Wenn diese entstehen, so nur als nicht faßbare Zwischenprodukte, deren Weiteroxydation neben der der ersten Reaktionsstufe herläuft. Weiter findet parallel der Bildung von Olefin-Phosphoroxyden allei-

nige Autoxydation von Phosphor einerseits und Olefin andrerseits statt. Stöchiometrische Verhältnisse liegen nicht vor; vielleicht schwankt die Ausbeute an organischen Phosphorderivaten mit den Reaktionsbedingungen.

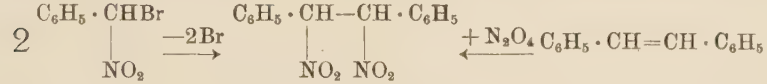
Willstätter und Mitarbeiter schlossen aus der von ihnen angenommenen Formel für die entstandenen Phosphorate auf eine formale Analogie mit den Nitrositen und Nitrosaten (17):



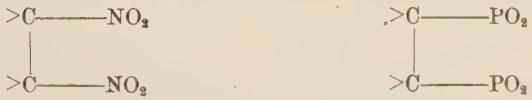
Die Formulierung der Nitrosate erscheint nun heute auf Grund der Arbeiten von Wieland (18) besser zu ersetzen zu sein durch:



Es gelang Wieland durch Debromierung von Phenylbromnitromethan zu einem Körper zu kommen, der identisch war mit dem Einwirkungsprodukt von Stickstofftetroxyd auf Stilben, dem Stilbennitrosat:



Die hierdurch auftretende Analogie mit den Phosphoraten ist, bei Anwendung der von mir vorgeschlagenen Formulierung, noch augenscheinlicher als die von Willstätter angenommene:



Ob sie allerdings über das rein Formale des Strukturbildes hinausgeht, steht dahin. Durch die viel größere Tendenz der Gruppe $-PO_2$, durch Wasseraufnahme in eine Säure überzugehen, ist es kaum wahrscheinlich, daß ihre Aehnlichkeit mit $-NO_2$ sehr weitgehend ist.

Vergleichsmöglichkeiten würden sich außerdem erst bieten, wenn es gelänge, die sicher sehr hochmolekularen Phosphorate zu depolymerisieren und zu Produkten zu kommen, die auch ihrer Molekülgröße nach den Nitrosaten entsprächen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der verwandten Ausgangsmaterialien.

I. Phosphor.

Farbloser Phosphor (Kahlbaum) wurde durch Wasserdampfdestillation im Kohlendioxydstrom nach Nölting und Feuerstein (19) gereinigt. Das erhaltene Produkt war vollkommen farblos.

Um den Phosphor in fein verteilte Form zu bringen, wurde folgendermaßen verfahren:

Durch Zugabe heißen Wassers wurde der in einer Flasche unter Wasser befindliche Phosphor eben zum Schmelzen gebracht. Dann wurde heftig und ohne Unterbrechung geschüttelt, bis der Phosphor erstarrte. Nach mehrmaligem gründlichen Waschen mit destilliertem Wasser lag der Phosphor als kleinkörnige Masse vor. Das Vorratsgefäß wurde zum Schutz gegen Tageslicht mit dunklem Papier umhüllt.

Zur Bestimmung der Reinheit wurden gewogene Mengen Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert und diese gravimetrisch bestimmt.

Analyse I.

Methode: Der Phosphor wurde auf die im folgenden Kapitel genau beschriebene Weise abfiltriert, getrocknet und zur Wägung gebracht. Dann wurde er mit Wasser schnell in einen langhalsigen Rundkolben gespült, der von außen mit Eiswasser gekühlt wurde. Durch sehr vorsichtiges Zutropfen von Brom („Kahlbaum" pro analysi) wurde oxydiert. Nach dem Verschwinden des Phosphors wurde mit Natronlauge nahezu neutralisiert und dann ein Ueberschuß von Natriumbicarbonat zugefügt. Nach Zugabe weiteren überschüssigen Broms wurde einige Zeit stehen gelassen. Unter diesen Bedingungen (p_H 8) gelingt es leicht, die durch Hydrolyse von Phosphortribromid entstandene phosphorige Säure quantitativ in Phosphorsäure überzuführen.

Ein aliquoter Teil der Lösung wurde durch mehrmaliges Eindampfen mit Salpetersäure von Bromionen befreit und die darin enthaltene Phosphorsäure nach Woy als Ammoniumphosphormolybdat gefällt und als Phosphormolybdänsäureanhydrid gewogen.

Ausführung:

Einwage: 2,4877 g Phosphor.

Von der auf 1 Liter aufgefüllten Lösung wurden zweimal je 20 ccm zur Bestimmung verwandt.

$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 2,8666 g	P	: 99,41 %
„ „	: 2,8820 g	„	: 99,94 %

Analyse II.

Methode: Der eingewogene Phosphor wurde in reinstem Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Wasser in einem langhalsigen Rundkolben durch in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom oxydiert. Analog Analyse I wurde mit Natriumbicarbonat versetzt und zu Ende oxydiert. Dann wurde der Schwefelkohlenstoff unter der Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade abdestilliert und wiederum ein aliquoter Teil der verbleibenden wässrigen Lösung zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt.

Ausführung:

Einwage: 2,6679 g Phosphor.

Von der auf 1 Liter aufgefüllten Lösung wurden zweimal je 15 ccm bestimmt.

$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 2,3138 g	P	: 99,77 %
„ „	: 2,3260 g	„	: 100,28 %

Die Abweichungen von der Zahl 100 liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung.

II. Trimethyläthylen.

Käufliches Amylenhydrat (Kahlbaum) wurde durch Kochen mit Oxalsäure nach dem Verfahren von Kahlbaum (20) in Trimethyläthylen verwandelt. Das Produkt wurde sorgfältig getrocknet und fraktioniert.

III. Cyclohexen.

Dieses Olefin wurde nach einer Vorschrift von Senderens (21) durch Destillation von Cyclohexanol mit 3—4 Vol % konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Das rohe Cyclohexen wurde sorgfältig gewaschen, dann getrocknet und rektifiziert.

IV. Cyclohexan.

Das als Lösungsmittel verwandte Cyclohexan wurde nach einer Vorschrift von Brunel (22) durch Reinigung des technischen Hexahydrobenzols gewonnen. Zu diesem Zweck wurde das Rohprodukt mit etwa einem Viertel seines Volumens an Nitriergemisch im Schütteltrichter durchgeschüttelt und mit Wasser, Sodalösung und wiederum Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde das Produkt über Natrium fraktioniert.

Versuchsanordnung bei den Autoxydationen.

Zur Autoxydation wurde ein der Willstätterschen Anordnung ähnlicher Apparat benutzt, den auch Blaser (9) in seiner Veröffentlichung über Autoxydation des Phosphors beschrieben hat:

Der Sauerstoff wurde einem mit 20 ccm-Einteilung versehenen Gasometer entnommen, der mit 50-prozentiger Kalilauge gefüllt war. Zur Entfernung letzter Anteile von Feuchtigkeit und zur Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde das Gas durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure und ein etwa 30 cm langes Rohr geschickt, das auf Glaskugeln niedergeschlagenes Phosphorpentoxyd enthielt.

Die Autoxydation wurde vorgenommen in einer Schüttelbirne, die der von Willstätter und Sonnenfeld beschriebenen nachgebildet war. Sie war versehen mit einem Einleitungsrohr für den Sauerstoff, einem Tubus zum Füllen und Entleeren der Birne und einem Kühlmantel für fließendes Wasser zur Herabsetzung der Reaktionstemperatur.

Die Verbindung mit dem Gasometer wurde durch ein System von T-Stücken und Dreiweghähnen hergestellt, sodaß man die Birne entweder mit Kohlendioxyd oder mit Sauerstoff füllen und sie evakuieren konnte.

Die Beschickung der Birne mit trockenem Phosphor wurde folgendermaßen gehandhabt:

Das Vorratsgefäß mit gepulvertem Phosphor wurde durch Eintragen von Eisstücken in das Wasser abgekühlt. Dann wurde der Phosphor mittels Spatels auf einen mit Eiswasser gefüllten Büchner-Trichter gebracht und vorsichtig abgesaugt. Nach mehrmaligem Waschen mit Eiswasser wurde einige Male mit Aceton übergossen. Bei allen diesen Manipulationen blieb der Phosphor stets von Flüssigkeit bedeckt. Zum Schluß wurde mehrmals mit frischem Aether übergossen und schnell abgesaugt. Durch die hierbei auftretende Verdunstungskälte bleibt der Phosphor mehrere Minuten vor Entzündung bewahrt. Nun wurde der Phosphor schnell in ein vorher luftleer tariertes Wägegefäß gefüllt und der Apparat sofort an eine gut ziehende Wasserstrahlpumpe angeschlossen. War der benutzte Aether nicht peroxydfrei, so bedeckten sich der Phosphor und die Gefäßwandungen mit einer gelblichen, flüchtigen Schmiere. Das Evakuieren wurde bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

Dann wurde der Phosphor mittels eines auf das Wägegefäß aufsetzbaren Schlifftrichters mit dem Verdünnungsmittel (Cyclohexan) überdeckt und quantitativ in die Schüttelbirne übergeführt, durch die dauernd ein recht kräftiger Kohlendioxydstrom geleitet wurde. Nachdem mit weiterem Cyclohexan der an den Wandungen der Birne haftende Phosphor hinuntergespült wurde, gab ich eine überschüssige Menge des Olefins (z. B. Trimethyläthylen) hinzu und spülte mit soviel Lösungsmittel nach, daß die insgesamt angewandte Menge an Cyclohexan etwa 50 ccm betrug.

Die Birne wurde dann mit dem leichtgefetteten Stopfen verschlossen und mit Picein und Spiralfedern gesichert. Durch leichtes Schütteln wurde das Cyclohexan mit dem Olefin durchgemischt. Die Verbindung mit dem Kohlendioxydapparat wurde unterbrochen und der Anschluß an eine Wasserstrahlpumpe hergestellt. Nach Anstellen des Kühlwasserstroms im Mantel der Birne wurde solange evakuiert, bis die Flüssigkeit in der Birne ins Sieden geriet. Dann füllte ich das Reaktionsgefäß vorsichtig mit Sauerstoff aus dem Gasometer. Zur Entfernung letzter Reste Kohlendioxyd wurde noch einmal evakuiert und mit Sauerstoff gefüllt.

Durch Anheben des Niveaugefäßes wurde ein leichter Sauerstoffüberdruck erzeugt. Dann wurde die Schüttelmaschine in Gang gesetzt, und die Autoxydation begann.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das entstandene gelblich weiße Produkt mit Schwefelkohlenstoff in ein Druckfiltergerät (G 4 von Schott & Gen.) übergeführt, unter Stickstoffdruck filtriert und mit weiterem Schwefelkohlenstoff gründlich gewaschen, bis dieser keinen Phosphor mehr gelöst enthielt.

Die Prüfung auf Phosphor wurde in der Weise vorgenommen, daß ein Tropfen des Schwefelkohlenstoffes mit bicarbonatalkalischem Bromwasser erhitzt wurde, bis das organische Lösungsmittel verdampft war. Dann wurde mit konzentrierter Salpetersäure zur Entfernung der Hauptmenge von Halogenionen eingedampft, mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und die möglicherweise vorhandene Phosphorsäure auf bekannte Weise als Ammoniumphosphormolybdat nachgewiesen.

Das nun phosphorfreie Produkt wurde mitsamt dem Filtergerät möglichst rasch in einen Vakuumexsiccator gebracht, der mit Phosphorpentoxyd und Paraffinschnitzeln beschickt war, und auf die oben angegebene Art getrocknet (Vergl. Kap. Unterschiede in der Versuchsanordnung usw.).

Versuche zur Kinetik der Autoxydationen.

1. Versuchsreihe.

Phosphor und überschüssiges Trimethyläthylen wurden solange unter Sauerstoff geschüttelt, bis keine Absorption mehr festzustellen war. Die Schüttelgeschwindigkeit wurde in einem Versuch sehr schnell gewählt (Sauerstoffaufnahme anfangs etwa 800 bis 1000 ccm in der Viertelstunde), um eine gute Durchmischung in der Birne zu gewährleisten. Ein zweiter Versuch wurde mit einer den Willstätterschen Bedingungen angepaßten Geschwindigkeit geschüttelt (Absorption etwa 300 bis 400 ccm in der Viertelstunde), um möglichst vergleichbare Reaktionsumstände zu verwirklichen.

Die in beiden Fällen aufgenomenen Kurven (Fig. 2 und 3, S. 12) geben keinen Anhalt für die Entstehung eines „Phosphorits", sondern sie sind Erschöpfungskurven von analoger Form. Zur Verdeutlichung dieser Aehnlichkeit wurde die Zeitachse bei der langsamen Autoxydation im ungefähren Verhältnis der Schüttelgeschwindigkeiten zusammengeschoben. Die Kurven sind gewonnen durch Ablesungen in Abständen von fünf zu fünf Minuten.

Versuch a) Schnelle Autoxydation:

Verwandter Phosphor	:	2,6579 g
Verwandtes Trimethyläthylen	:	6,30 g
Sauerstoffverbrauch (0°, 760 mm/0°)	:	2338 ccm
Theoretischer Sauerstoffverbrauch für das Verhältnis $P_2 : O_4$ (0°, 760 mm/0°)	:	1920 ccm

Zur Bestimmung nicht umgesetzten Phosphors wurde folgendermaßen verfahren:

Nach dem Filtrieren unter Stickstoffdruck wurde mit größeren Mengen Schwefelkohlenstoff der unumgesetzte Phosphor aus der Reaktionsmasse herausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser bedeckt und in einem langhalsigen Rundkolben unter Eiskühlung tropfenweise mit einer etwa 50-prozentigen Brom-Schwefelkohlenstofflösung bis zur anhaltenden Braunfärbung versetzt. Nach vorsichtigem Versetzen mit Natriumbicarbonat wurde etwa eine Stunde stehen gelassen. Dann wurde auf dem Dampfbade das organische Lösungsmittel abdestilliert. Ein hierbei auftretender hochsiedender Rückstand wurde im Scheidetrichter abgetrennt und mit Wasser ausgewaschen. Er enthielt keinen Phosphor und bestand wahrscheinlich aus Bromderivaten der organischen Flüssigkeiten (Cyclohexan, Trimethyläthylen, Schwefelkohlenstoff). Die wässrige Lösung enthielt den nicht umgesetzten Phosphor als Phosphorsäure. Die gesamte Lösung wurde zur Bestimmung der Phosphorsäure (nach Woy) benutzt. Der Bromwasserstoff wurde durch mehrmaliges Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure entfernt.

$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	:	0,4722 g
Phosphor	:	0,0081 g

Verbraucht wurden also 2,6579 — 0,0081 = 2,6498 g Phosphor, der sich mit 2338 ccm = 3,335 g Sauerstoff umsetzte. Das Verhältnis ist hier $P_2 : O_{4,88}$.

Versuch b) Langsame Autoxydation:

Verwandter Phosphor	:	2,8686 g
Verwandtes Trimethyläthylen	:	4,50 g
Sauerstoffverbrauch (0°, 760 mm/0°)	:	2233 ccm
Theoretischer Sauerstoffverbrauch für das Verhältnis $P_2 : O_4$ (0°, 760 mm/0°)	:	2070 ccm

Nicht umgesetzter Phosphor:

$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 1,3308 g
Phosphor	: 0,0230 g

Es haben sich also umgesetzt: 2,8686 — 0,0230 = 2,8456 g Phosphor und 2233 ccm = 3,185 g Sauerstoff. Das gibt ein Verhältnis von $P_2 : O_{4,35}$.

Einige weitere Ansätze mögen in Tabellenform angegeben folgen:

	Phosphor g	Amylen g	Sauerstoffverbrauch ccm	Theor. Sauerstoffverbr. für P_2O_4 ccm	Atomverhältnis P : O
1.	0,6640	2,85	539	478	2 : 4,50
2.	2,7450	4,30	2220	1980	2 : 4,48
3.	3,1340	5,55	2550	2260	2 : 4,51
4.	2,0736	5,10	1725	1500	2 : 4,60

2. Versuchsreihe.

Der erste Versuch wurde mit Cyclohexen an Stelle von Trimethyläthylen wiederholt. Die Schüttelgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß anfangs in der Viertelstunde 400 bis 500 ccm Sauerstoff absorbiert wurden. Die Absorptions-Zeit-Kurve wurde unter denselben Bedingungen gewonnen wie die des vorigen Versuches.

Angewandter Phosphor	: 2,1147 g
Angewandtes Cyclohexen	: 3,60 g
Sauerstoffverbrauch (0°, 760 mm/0°)	: 1582 ccm
Theoretischer Sauerstoffverbrauch für $P_2 : O_4$	: 1525 ccm

Die Bestimmung des unumgesetzten Phosphors wurde ebenso wie die der 1. Versuchsreihe ausgeführt.

$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 0,1093 g
Phosphor	: 0,0019 g

Es haben sich also 2,1128 g Phosphor mit 2,260 g Sauerstoff umgesetzt, was einem Atomverhältnis von $P_2 : O_{4,15}$ entspricht.

Weitere Autoxydationsversuche mit Cyclohexen:

	Phosphor g	Cyclohexen g	Sauerstoffverbrauch ccm	Theor. Sauerstoffverbr. für P_2O_4 ccm	Atomverhältnis P : O
1.	1,6579	10,0	1385	1200	2 : 4,62
2.	2,4488	3,938	1870	1770	2 : 4,23
3.	1,8705	10,507	1490	1350	2 : 4,42

3. Versuch.

Die Autoxydation von Phosphor und überschüssigem Trimethyläthylen wurde unterbrochen bei einer Sauerstoffaufnahme, die einem Verhältnis von nahezu $P_2 : O_2$ entsprach. Durch sofortiges Umschalten auf Kohlendioxyd, Oeffnen der Birne und Einfüllen von Schwefelkohlenstoff wurde für das Aufhören weiterer Sauerstoffaufnahme Sorge getragen.

Angewandter Phosphor	: 2,5793 g
Angewandtes Trimethyläthylen	: 5,10 g
Sauerstoffverbrauch (0°, 760 mm/0°)	: 959 ccm
Theoretischer Sauerstoffverbrauch für $P_2 : O_2$	: 932 ccm

Zur Bestimmung des unumgesetzten Phosphors wurde wie bisher verfahren, nur wurden von der auf 1 Liter aufgefüllten Lösung nur 25 ccm zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt:

$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 1,6207 g
Phosphor in der gesamten Lösung	: 1,1185 g

Verbraucht wurden also 2,5793 — 1,1185 = 1,4608 g Phosphor, der sich mit 959 ccm = 1,369 g Sauerstoff umsetzte. Dies entspricht einem Verhältnis von $P_2 : O_{3,62}$, anstelle von $P_2 : O_3$, wie nach Willstätter zu erwarten war.

4. Versuch.

Die Autoxydation wurde bei einer ungefähr dem Verhältnis $P_2 : O_3$ entsprechenden Sauerstoffaufnahme unterbrochen und der unumgesetzte Phosphor bestimmt:

Angewandter Phosphor	: 2,8451 g
Angewandtes Trimethyläthylen	: 6,10 g
Sauerstoffverbrauch	: 1588 ccm
Theoretischer Sauerstoffverbrauch für $P_2 : O_3$	: 1540 ccm

Von der auf 1 Liter aufgefüllten Lösung wurden 40 ccm zur Bestimmung des nicht umgesetzten Phosphors benutzt:

$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 1,0584 g
Phosphor in der gesamten Lösung	: 0,5707 g

Verbraucht wurden also 2,8451 — 0,5707 = 2,2744 g Phosphor, der sich mit 1558 ccm = 2,222 g Sauerstoff umsetzte, was einem Verhältnis von $P_2 : O_{3,8}$ entspricht.

5. Versuch.

Versuch 4 wurde mit Cyclohexen zweimal wiederholt.

Phosphor g	Cyclohexen g	Unterbrochen bei ccm Sauerstoff	Für P_2O_3 ber. ccm Sauerstoff	unumges. Phosphor g	P : O
2,0160	5,40	1136	1090	0,0585	2 : 3,21
2,1544	4,90	1155	1165	0,1387	2 : 3,19

6. Versuch.

Es wurde eine Autoxydation mit einer für den eingewogenen Phosphor nicht ausreichenden Menge Cyclohexen unternommen. Dieses Olefin wurde wegen seiner geringeren Flüchtigkeit und der damit verbundenen größeren Wägegenauigkeit gewählt. Um Verluste durch Verdampfen des Olefins beim Evakuieren des Schüttelgefäßes zu vermeiden, wurde es erst nach dem Füllen der Schüttelbirne mit Sauerstoff zugegeben.

Nach Beendigung der Autoxydation, die bedeutend mehr als die für das Verhältnis Cyclohexen-P_2O_4 berechnete Menge Sauerstoff benötigte, wurde wiederum der nicht in die Reaktion eingegangene Phosphor bestimmt:

Angewandter Phosphor	: 2,8493 g
Angewandtes Cyclohexen	: 1,4312 g
Sauerstoffverbrauch	: 1864 ccm
Theoretischer Sauerstoffverbrauch für $C_6H_{10}P_2O_4$, berechnet auf angewandtes Cyclohexen	: 783 ccm

Von der auf 1 Liter aufgefüllten Phosphorsäurelösung wurden 50 ccm zur Bestimmung benutzt:

$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 0,4263 g
Phosphor in der gesamten Lösung	: 0,0245 g

Das sind 0,86 % des angewandten Phosphors. Es haben also 99,14 % des Phosphors reagiert, während nach der Angabe von Willstätter zur Bildung der Verbindung $C_6H_{10}P_2O_4$ nur 1,084 g = 38,1 % des Phosphors hätten reagieren dürfen.

Darstellung größerer Mengen der Autoxydationsprodukte.

Zum Zwecke der Darstellung größerer Mengen von Phosphorat wurden immer zwei Versuche mit je 8—10 g Phosphor gleichzeitig angesetzt. Die Schüttelgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß zu Beginn der Reaktion etwa 200 bis 300 ccm Sauerstoff in der Viertelstunde aufgenommen wurden. Gegen Ende des Versuches wurde gemäß der Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit die Schüttelgeschwindigkeit gesteigert. Der Versuch wurde unterbrochen, wenn in der Viertelstunde nur mehr 10 bis 15 ccm Sauerstoff aufgenommen wurden, was nach etwa 9- bis 10-stündigem Schütteln der Fall war. Dann war etwas weniger als die für die Formel des Phosphorates berechnete Menge Sauerstoff aufgenommen (etwa 3,8 bis 3,9 Atome Sauerstoff auf 2 Atome Phosphor).

Von den 17 durchgeführten Doppelansätzen mit Trimethyläthylen möge hier einer zahlenmäßig wiedergegeben werden:

Ansatz a)

Eingewogener Phosphor	: 7,3928 g
Eingewogenes Trimethyläthylen	: 10,70 g
Sauerstoffverbrauch	: 5200 ccm
Theoretischer Sauerstoffverbrauch für P_2O_4	: 5385 ccm

Ansatz b)

Eingewogener Phosphor	: 8,7794 g
Eingewogenes Trimethyläthylen	: 12,7 g
Sauerstoffverbrauch	: 6260 ccm
Theoretischer Sauerstoffverbrauch für P_2O_4	: 6405 ccm

Die Phosphorate eines Doppelansatzes (etwa 50 g) wurden gemeinsam weiterverarbeitet.

Hydrolyse des Phosphorates.

Das durch Stehenlassen im evakuierten Exsiccator über Nacht hinreichend vom Lösungsmittel befreite Produkt wurde möglichst schnell in tarierte Präparatengläser gefüllt, die mit Gummistopfen verschlossen und gewogen wurden.

Dann trug ich das Produkt in kleinen Anteilen in eine heftig turbinierte Mischung von einem Teil 65-prozentiger Salpetersäure und einem Teil Eis ein, die von außen noch mit Eis gekühlt wurde. Für 40 bis 50 g Phosphorat wurden 40 ccm der konzentrierten Säure genommen.

Das Eintragen war in einer bis anderthalb Stunden beendet. Die Reaktionsmasse stellte jetzt eine von noch unumgesetztem Phosphorat trübe Flüssigkeit von widerwärtigem phosphinartigem Geruch dar.

Zur Beendigung der Hydrolyse wurde mit Wasser auf das Achtfache verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa einer Viertelstunde begann unter starkem Aufschäumen eine kräftige Gasentwicklung, die bald wieder abklang und nach ungefähr einer Stunde fast ganz aufhörte.

Dieses Gas, von dem bei den üblichen Ansätzen über 5 Liter entstanden, enthielt kein Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, es war auch anscheinend frei von Phosphorverbindungen.

Zur vollkommenen Oxydation der noch vorhandenen reduzierender Stoffe wurde das Hydrolysat mit Natriumbicarbonat versetzt und mit überschüssigem Brom (für die gewöhnlichen Ansätze etwa 20 ccm = 65 g) in Kaliumbromidlösung versetzt. Nach einstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das nicht verbrauchte Brom durch 25-prozentiges Ammoniak zerstört.

Zur Ausfällung der entstandenen Phosphorsäure wurde mit Wasser auf etwa 2 Liter verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, mit viel über-

schüssiger Magnesiamixtur (etwa 1,5 Liter) versetzt und in der Kälte durch Zusatz von Ammoniak das Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Die Lösung wurde mitsamt dem Niederschlag 4—5 Tage unter sehr häufigem Umrühren stehen gelassen und dann filtriert.

Wegen der starken Chlorionenkonzentration konnte die Lösung nicht direkt auf etwa noch nicht ausgefallene Phosphorsäure geprüft werden, sondern es mußte folgendermaßen verfahren werden:

Es wurde eine Probe der Lösung im Reagensglas zur Entfernung des Ammoniaks eingedampft, mit etwas Wasser aufgenommen und mit konzentrierter Zinksulfatlösung versetzt. Das ausfallende Zinksalz wurde abgeschleudert und gewaschen. Dann wurde es in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure geprüft.

Darstellung und Analysen der aus dem Cyclohexenderivat gewonnenen Blei- und Zinksalze.

Es wurden Autoxydationsprodukte eines Gemisches von Phosphor und Cyclohexen auf die angegebene Weise hydrolysiert und oxydiert. Die Phosphorsäure wurde durch einfaches Stehenlassen des ammoniakalischen Hydrolysates mit Magnesiamixtur gefällt, also nicht quantitativ entfernt.

Aus dem eingeengten Filtrat vom Magnesiumammoniumphosphat wurde mit Bleiessig das Bleisalz gefällt und mit heißem Wasser gewaschen. In der lufttrockenen Substanz wurden Kohlenstoff- und Phosphorbestimmungen vorgenommen. Der Phosphorgehalt wurde wie bei dem Zinksalz der Trimethyläthandiphosphinsäure (siehe S. 30) durch einen modifizierten Pringsheim-Aufschluß bestimmt. Der Gehalt an anorganisch (also als Phosphat) gebundenem Phosphor wurde ohne Aufschluß durch Fällung mit Ammonmolybdat aus der salpetersauren Lösung des Bleisalzes festgestellt. Die Differenz der beiden gefundenen Phosphorwerte gab den Prozentgehalt an organisch gebundenem Phosphor.

Bleisalz 1:

Einwage: 0,2906 g;	CO_2	: 0,1158 g;	C: 10,87 %	
„ : 0,2047 g;	$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 0,9733 g;	Gesamt-P: 8,20 %	
„ : 0,3214 g;	„	:~0,0100 g;	Phosphat-P: 0,5 %	
			organ. P.: 7,7 %	

C : P = 6 : 1,65

Bleisalz 2:

Einwage: 0,1772 g;	CO_2	: 0,4714 g;	C: 10,99 %	
„ : 0,1993 g;	$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 1,0085 g;	Gesamt-P: 8,73 %	
„ : 0,1750 g;	„	: 0,0428 g;	Phosphat-P: 0,42 %	
			organ. P: 8,31 %	

C : P = 6 : 1,76

Bleisalz 3:

Einwage: 0,2370 g; CO_2 : 0,1008 g; C: 11,60 %
„ : 0,2286 g; $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$: 1,0681 g; Gesamt-P: 8.06 %
„ : 0,2606 g; „ : 0,0281 g; Phosphat-P: 0,10 %
organ. P: 7,96 %

C : P = 6 : 1,59

Die Zinksalze der Cyclohexenverbindung wurden auf die gleiche Weise gewonnen wie die der Trimethyläthandiphosphinsäure (siehe unten). Ein Zinksalz wurde lufttrocken auf seinen Kohlenstoff- und Phosphorgehalt untersucht.

Einwage: 0,1524 g; CO_2 : 0,1038 g; C: 18,58 %
„ : 0,1352 g; $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$: 0,8909 g; P: 11,36 %

C : P = 6 : 1,42

Darstellung und Analyse des Zinksalzes der Trimethyläthandiphosphinsäure.

Zur Entfernung des Ammoniaks wurde die vom Magnesiumammoniumphosphat befreite Lösung auf dem Dampfbade stark eingeengt. Die nun annähernd neutrale Flüssigkeit wurde in einem Becherglas mit einer konzentrierten Lösung von überschüssigem Zinksulfat (etwa 100 g) versetzt. Die auftretende schwach saure Reaktion wurde durch Zusatz von Ammoniak aufgehoben. Es fiel ein sehr voluminöser weißer Niederschlag, der sich beim Erhitzen verstärkte. Nach dem Abzentrifugieren der heißen Lösung wurde noch eine zweite Menge Zinksalz gewonnen durch Verdünnen der Mutterlauge auf das 3 bis 4-fache und Erhitzen zum Sieden. Der Niederschlag wurde dreimal mit heißem Wasser gewaschen.

Von mehreren so gewonnenen Zinksalzen wurden zur Bestimmung des Verhältnisses C : P Kohlenstoff- und Phosphoranalysen gemacht.

Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennung im Schiffchen mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumbichromat bestimmt.

Der Phosphorgehalt wurde nach einem modifizierten Pringsheim-Aufschluß festgestellt. Die Substanz wurde im Eisentiegel mit einigen Plätzchen Kaliumhydroxyd durchgeschmolzen und durch allmähliches Zugeben von Natriumsuperoxyd (pro analysi) aufgeschlossen. Dann wurde die Schmelze in Wasser gelöst und in der salpetersauren Lösung die Phosphorsäure nach Woy als Ammoniumphosphormolybdat gefällt.

Zinksalz 1:

Einwage: 0,2357 g; CO_2 : 0,1441 g; C: 16,7 %
„ : 0,1029 g; $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$: 0,8834 g; P: 14,8 %

C : P = 5 : 1,71

Zinksalz 2:

Einwage: 0,0861 g; CO_2 : 0,0516 g; C: 16,3 %
„ : 0,0571 g; $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$: 0,4531 g; P: 13,7 %
C : P = 5 : 1,63

Zinksalz 3:

Einwage: 0,2256 g; CO_2 : 0,1242 g; C: 15,0 %
„ : 0,1704 g; $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$: 1,4107 g; P: 14,3 %
C : P = 5 : 1,84

Zinksalz 4:

Einwage: 0,1850 g; CO_2 : 0,1087 g; C: 16,0 %
„ : 0,2251 g; $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$: 1,7312 g; P: 14,9 %
C : P = 5 : 1,80

Darstellung und Analyse des Silbersalzes der Trimethyläthandiphosphinsäure.

Das Zinksalz der Säure wurde in einem geringen Ueberschuß von verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt und durch Schwefelwasserstoff das Zinkion als Sulfid gefällt. Die nun zinkfreie Lösung des Ammoniumsalzes wurde filtriert und auf dem Wasserbade weitgehend eingeengt. Die eingedampfte Lösung war frei von Sulfidionen.

Diese Ammoniumsalzlösung enthielt oft noch beträchtliche Mengen Halogenionen aus Verunreinigungen des Zinksalzes, die nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure durch Zusatz konzentrierter Silbernitratlösung (50 g Silbernitrat auf 100 ccm Lösung) gefällt wurden.

Die nun halogenfreie Lösung wurde neutralisiert und portionsweise mit der konzentrierten Silbernitratlösung versetzt. Die jedes Mal auftretende saure Reaktion wurde durch Zugabe 10-prozentigen Ammoniaks neutralisiert. Das jeweils ausfallende Silbersalz wurde abfiltriert. Nach dem Ausbleiben einer weiteren Fällung mit Silbernitrat wurde die Gesamtmenge des Niederschlages mit Wasser gewaschen. Da das anfangs weiße, sehr voluminöse Silbersalz sich am Licht schnell verfärbte, mußten alle Operationen rasch und unter Ausschluß von Tageslicht vorgenommen werden. Um eine Zersetzung durch Staubteilchen zu vermeiden, durfte das Produkt nicht auf Ton getrocknet werden, sondern in einer Kristallisierschale im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Die durchschnittliche Ausbeute betrug 23 bis 25 g exsiccatortrocknes Salz.

Die endgültige Trocknung geschah in einer gegen Licht durch eine Umhüllung von schwarzem Papier geschützten Trockenpistole

über Phosphorpentoxyd bei 100°. Hierbei färbte sich das Salz wegen beginnender Zersetzung hellbraun.

Zwei auf diese Weise erhaltene, jedoch nicht in der Pistole getrocknete Silbersalze wurden auf Kohlenstoff, Phosphor und Silber analysiert. Phosphor wurde auf die schon bekannte Weise bestimmt, Silber durch Fällung mit Salzsäure als AgCl.

Silbersalz 1:

Einwage:	0,3418 g;	CO_2	: 0,1122 g;	C: 8,95 %
„	: 0,2044 g;	$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 1,0069 g;	P: 8,49 %
„	: 0,0935 g;	AgCl	: 0,0747 g;	Ag: 60,13 %

C : P : Ag = 5 : 1,83 : 3,74

Silbersalz 2:

Einwage:	0,4524 g;	CO_2	: 0,1611 g;	C: 9,71 %
„	: 0,2213 g;	$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$	: 1,2275 g;	P: 9,56 %
„	: 0,1933 g;	AgCl	: 0,1496 g;	Ag: 58,25 %

C : P : Ag = 5 : 1,88 : 3,33.

Darstellung des Tetramethylesters der Trimethyläthandiphosphinsäure.

Das bei 100° und 15 mm auf Konstanz getrocknete Silbersalz (30 g) wurde in über Calciumchlorid getrocknetem Benzol (100 ccm) aufgeschlämmt und mit überschüssigem Methyljodid (30 g) versetzt. Die Suspension wurde unter schnellem Rühren mit Quecksilberverschluß am Rückflußkühler 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde vom Silberjodid abfiltriert.

Eine Probe des Silberjodids gab an verdünnte Salpetersäure kein Silberion ab. Das Silbersalz war also vollständig umgesetzt. Wohl aber enthielt es Phosphor, der durch einen Aufschluß nach Pringsheim mit Natriumsuperoxyd nachgewiesen werden konnte. Durch zweimaliges halbstündiges Ausschütteln mit Wasser ging der gesamte Phosphor als eine durch Silbernitrat fällbare Säure in Lösung. Ob diese Säure mit der hier behandelten identisch ist, wurde nicht untersucht, ist aber wahrscheinlich.

Zur Trocknung und Entsäuerung der benzolischen Esterlösung wurde diese mit geglühtem Natriumsulfat und Natriumbicarbonat geschüttelt. Die Ausbeuten aus mehreren Ansätzen (aus insgesamt 136 g Silbersalz) wurden auf dem Wasserbade im Wasserstrahlvakuum vom Benzol befreit.

Die Destillation des Esters wurde in einem kleinen Säbelkolben bei 0,2 bis 0,3 mm vorgenommen. Das Sieden begann bei 72°. Die Temperatur stieg mit der des Heizbades, bis bei 126 bis 128° und 0,2 mm die Hauptmenge (9,5 g) überging.

Dann wurde im Claisenkolben mit weitem, stark abfallendem An-

satz und steiler Spinne fraktioniert. Bei 0,3 mm ging zwischen 46 und 124° ein Vorlauf (1,35 g) über. Der Ester selbst siedete dann bei 0,15 mm konstant zwischen 121,5 und 122°. Ausbeute: 7,5 g.

Quantitative Untersuchungen am Tetramethylester der Trimethyläthandiphosphinsäure.

1. Analysen:

Die Analysen des Esters wurden auf dem Wege der Mikrobestimmungen durchgeführt und erstreckten sich auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor und Methoxyl.

Einwage: 4,810 mg; CO_2: 6,500 mg; H_2O: 3,280 mg,
„ : 16,640 mg; $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$: 242,060 mg,
„ : 3,650 mg; AgJ: 11,090 mg.

$C_9H_{22}O_6P_2$ · Ber.: 37,45 % C; 7,64 % H; 21,55 % P; 43,1 % OCH_3
gef.: 36,85 % C; 7,63 % H; 21,13 % P; 40,17 % OCH_3

2. Molekulargewichtsbestimmungen:

Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch und kryoskopisch in benzolischer Lösung nach Beckmann bestimmt. Benutzt wurde Benzol „Kahlbaum, pro analysi und zur Molekulargewichtsbestimmung".

a) Ebullioskopisch:

Einwage: 0,1990 g,
Benzol: 18,3 g, eingesetzt: 18,1 g,
Siedepunktserhöhung: 0,123°. Molekulargewicht: 238,5.

b) Kryoskopisch:

1. Einwage : 0,3057 g
Benzol : 11,5 g
Gefrierpunktserniedrigung : 0,479°.
Molekulargewicht: 277

2. Einwage : 0,1832 g
Benzol : 17,8 g
Gefrierpunktserniedrigung : 0,188°.
Molekulargewicht: 274

$C_9H_{22}O_6P_2$ · Molekulargewicht ber.: 288,26.

3. Brechungsindex n_D, Dichte und Molekularrefraktion:

a) Brechungsexponent:

Der Brechungsindex wurde mit Hilfe des Abbeschen Refraktometers bestimmt.

Brechungsindex $n_D^{21,5}$: 1,4590
Mittlere Dispersion $n_F - n_C$: 0,00391

b) Dichte:

Die Dichte wurde nach der Pyknometermethode bestimmt bei 21,5°.

Pyknometer leer	: 4,2515	
„ plus Wasser	: 4,7540	
„ plus Ester	: 4,8624.	$D_4^{21,5}$: 1,2129.

c) Molekularrefraktion:

Die Molekularrefraktion wurde nach der Formel von Lorentz-Lorenz berechnet:

$$MR = \frac{(n^2-1)\cdot M}{(n^2+2)\cdot D} = 64{,}971.$$

Die in der Literatur angegebenen Werte für die Atomrefraktion des Phosphors schwanken in sehr weiten Grenzen je nach der Struktur der untersuchten Verbindungen.

Das Inkrement der Gruppe O = P<, die in dem Ester der Trimethyläthandiphosphinsäure zweimal enthalten ist, ließ sich jedoch aus den Molekularrefraktionen des Diäthylphosphits und des Aethylphosphinsäurediäthylesters berechnen. Andere Körper mit dieser Gruppe sind noch nicht auf ihre Molekularrefraktion hin untersucht.

Aus der Molekularrefraktion des Diäthylphosphits (23) ergibt sich das Inkrement der Gruppe O = P< zu 9,913, während sich aus dem Wert für den Aethylphosphinsäurediäthylester (24) die Zahl 9,666 errechnet.

Benutzt man diese beiden Werte, so ergibt sich als berechnete Molekularrefraktion des Tetramethylesters der Trimethyläthandiphosphinsäure 65,130 bzw. 64,636. Der gefundene Wert liegt zwischen diesen Zahlen.

Verseifungsversuche am Ester.

1. Hydrolysierendes Mittel: Wasser.

0,1518 g Ester wurden mit 20 ccm Wasser 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Titration der entstandenen Säure gegen Thymolphthalein wurden weniger als 0,5 ccm Barytlauge (n : 0,1405) verbraucht. Die Verseifung mit Wasser gelingt also nicht.

2. Hydrolysierendes Mittel: Barytlauge.

Der eben beschriebene Ansatz wurde nach Zugabe von 25 ccm Barytlauge obiger Normalität 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die überschüssige Lauge wurde mit Salzsäure (n : 0,05225) zurücktitriert.

Säureverbrauch: 56,05 ccm; das entspricht 5,84 ccm verbrauchter 0,1-n Barytlauge, statt 21,05 ccm, berechnet für die Neutralisation von 4 Säureäquivalenten.

3. Hydrolysierendes Mittel: Salzsäure.

Es wurden zwei Versuche angesetzt, bei denen Ester mit konzentrierter Salzsäure 2 bzw. 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde.

Die so erhaltene Trimethyläthandiphosphinsäure bildete nach dem Eindunsten auf dem Wasserbade und Entfernen der Salzsäurereste im Vakuumexsiccator über Natronkalk ein sprödes, nicht kristallisierendes Glas von schwach gelber Farbe.

Sie wurde mit Wasser aufgenommen und mit Barytlauge zunächst gegen Methylrot und dann gegen Phenolphthalein bzw. Thymolphthalein titriert. Letztere Bestimmungen wurden in der Hitze ausgeführt. Hierbei fällt das quartäre Bariumsalz aus und erlaubt deswegen die Titration auch der zweiten Dissoziationsstufe.

Ein dritter Ansatz wurde mit Natronlauge titriert. Hier gelang nur die Bestimmung der ersten Dissoziationsstufe.

Versuch a) (2 Stunden erwärmt):

0,4708 g Ester und 5 ccm konzentrierte Salzsäure.

4/5 der entstandenen Säure wurden titriert.

Titration gegen Methylrot	: 19,1 ccm Barytlauge (n : 0,1405)
„ „ Phenolphthalein	
in der Kälte	: 27,4 ccm
in der Hitze	: 36,5 ccm
Berechnet für 2 Aequivalente	: 18,7 ccm
„ „ 4 „	: 37,3 ccm

Versuch b) (3 Stunden erwärmt):

0,5072 g Ester und 5 ccm konzentrierte Salzsäure.

4/5 der entstandenen Säure wurden titriert.

Titration gegen Methylrot	: 20,4 ccm
„ „ Thymolphthalein	: 39,5 ccm
Berechnet für 2 Aequivalente	: 20,0 ccm
„ „ 4 „	: 40,0 ccm

Versuch c):

0,3152 g Ester wurden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure durch 2-stündiges Erhitzen verseift und die Phosphinsäure nach Entfernung der Salzsäure gegen Natronlauge (n : 0,11753) titriert.

Titration gegen Methylrot	: 18,3 ccm
„ „ Phenolphthalein	: 26,6 ccm
Berechnet für 2 Aequivalente	: 18,58 ccm
„ „ 4 „	: 37,15 ccm

Um zu prüfen, ob konzentrierte Salzsäure bei längerer Einwirkungsdauer spaltend in dem Sinne auf die Phosphinsäure wirkt, daß Phosphorsäure entsteht, wurde je ein Fünftel der beiden Versuche a) und b) auf diese untersucht.

Versuch a):

$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$: 0,0122 g
Phosphor im Gesamtansatz : 1,05 mg, das sind 1,04 % des im Ester vorhandenen Phosphors.

Versuch b):

$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$: 0,0155 g
Phosphor im Gesamtansatz : 1,15 mg, das sind 1,22 % des im Ester vorhandenen Phosphors.

Das heißt, nach 2-stündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure sind 1,04 % der Verbindung unter Phosphorsäurebildung zerstört, nach 3-stündigem Erhitzen nur unwesentlich mehr, nämlich 1,22 %.

Analyse des di-sekundären Bariumsalzes der Trimethyläthandiphosphinsäure.

Die Darstellung des Salzes wurde so geleitet, daß es möglichst wenig mit dem Kohlendioxyd der Luft in Berührung kam.

Zu diesem Zweck wurde die auf übliche Weise bereitete freie Säure in ausgekochtem Wasser gelöst und die Lösung in einem enghalsigen Erlenmeyerkolben mit einem geringen Ueberschuß 0,1-n Barytlauge versetzt. Dann wurde mit aufgesetztem Natronkalkrohr zum Sieden erhitzt und der entstandene Niederschlag sehr schnell abgesaugt, mit Wasser aufgeschlämmt und wieder abgesaugt. Das nunmehr reine Salz wurde sofort in einem Schiffchen in die Trockenpistole gebracht und bei 100° bis zur Konstanz getrocknet. Die Analyse, die auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor und Barium ausgedehnt wurde, stimmte auf das Monohydrat des quartären Salzes:

Einwage: 0,1862 g, CO_2 : 0,0817 g, H_2O : 0,0378 g
„ : 0,1558 g, $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$: 1,0686 g
„ : 0,1346 g, $BaSO_4$: 0,1200 g

$C_5H_{10}O_6P_2Ba_2 \cdot H_2O$ ·

Ber.: C : 11,50 %; H : 2,32 %; P : 11,90 %; Ba : 52,70 %
gef.: C : 11,97 %; H : 2,27 %; P : 11,84 %; Ba : 52,46 %

Untersuchung auf schwerlösliche Salze.

Die wässrige Lösung einer auf dem üblichen Wege aus dem Ester dargestellten Trimethyläthandiphosphinsäure wurde mit Natronlauge gegen Methylrot neutralisiert. Die Hälfte der Lösung wurde in dieser Form zur Untersuchung benutzt, die andere Hälfte nach Zugabe der für das di-sekundäre Salz berechneten Menge Natronlauge.

a) Primäres Salz:

Zugegeben	In der Kälte	In der Hitze	Beim Abkühlen
$CaCl_2$	—	—	—
„ + NH_3	—	st. Nd.	—
$ZnSO_4$	—	st. Nd.	teilw. Lsg.
$AgNO_3$	—	schw. Nd.	Nd. bleibt erh.
$PbNO_3$	schw. Nd.	Nd. verstärkt sich	„
$MgCl_2$	—	—	—
Magnesiamixtur	—	—	—
$CuSO_4$	—	—	—

b) Sekundäres Salz:

Zugegeben	In der Kälte	In der Hitze	Beim Abkühlen
$CaCl_2$	—	schw. Nd.	—
$BaCl_2$	—	st. Nd.	—
$ZnSO_4$	schw. Nd.	schw. Nd.	Nd. bleibt erh.
$AgNO_3$	Nd.	Nd. verstärkt sich	„
$CuSO_4$	—	st. Nd. himmelblau	„

Im allgemeinen kann man sagen, daß sowohl die di-primären als auch die di-sekundären Salze der Trimetyhläthandiphosphinsäure in der Hitze schwerer löslich sind als in der Kälte, wobei einige in sofern Ausnahmen bilden, als sie beim Abkühlen nicht mehr oder doch schwer in Lösung gehen (Ag, Cu, Pb, Zn). Dieses Ergebnis reiht sich in die von Nylén (16) gefundenen Löslichkeitsverhältnisse der von ihm untersuchten Diphosphinsäuren ein.

Anmerkungen.

1. Sachindra Nath Chakrawarti und N. R. Dhar (Journ. phys. Chem. 35, 1114 [1931]) haben festgestellt, daß auch bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen und Fetten durch Luft feinverteilter Phosphor katalytisch wirksam ist.
2. Engler, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 33, 1090 (1900).
3. Ch. Dufraisse, Comptes rendues 172, 162 (1921).
4. H. N. Stephens, Journ. Am. Chem. Soc. 50, 568 (1928).
5. N. D. Zelinsky und P. P. Borissow, Ber. d. Dtsch Chem. Ges. 63, 2362 (1930).
6. Rieche, Zeitschr. Angew. Chem. 49, 193 (1936).
7. H. Staudinger, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1075 (1925).
8. Chr. Cruickshank Miller, Journ. Chem. Soc. London 1829 (1929).
9. B. Blaser, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 64, 614 (1931).
10. R. Willstätter und E. Sonnenfeld, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 47, 2801 (1914).
11. L. Jonas, Liebigs Annalen d. Chem. 34, 238 (1840).
12. H. Köhler und Schimpf, Berl. klin. Wochenschrift 50 (1870), Jahresber. 242 (1871).
13. S. Minovici, Pharm. Centr.-H. 45, 532 (1904); Centralbl. 1904, II, 654.
14. A. Colson, Comptes rendues 146, 817 (1908).
15. B. Blaser und I. Matei, Ber. der Dtsch. Chem. Ges. 64, 2285 (1931).
16. P. Nylén, Dissertation Uppsala (1931).
17. Wallach, Liebigs Annalen d. Chem. 241, 289 (1887).
    J. Schmidt, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2323 (1902).
18. H. Wieland, Liebigs Annalen d. Chem. 424, 72 (1921).
19. E. Nölting und W. Feuerstein, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 33, 2684 (1900).
    Vanino, Handb. d. präp. Chem., 3. Aufl., Bd. I, S. 178.
20. D.R.P. 66 866, Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenind. 3, 980.
21. Senderens, Comptes rendues, 154, 1169; Annales d. Chim. [9] 18, 140.
22. Brunel, Annales d. Chim. [8] 6, 205.
23. W. Strecker und R. Spitaler, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 59, 1754 (1926).
24. A. I. Arbusow und Iwanow, Centralbl. 1916, II, 308.

Lebenslauf.

Am 29. Juli 1912 wurde ich, Wilhelm Fritz Paul Werniger, als Sohn des Telegrafensekretärs Max Werniger und seiner Ehefrau Albertine geb. Hambrock in Friedenau Kr. Teltow geboren. Mein Vater fiel am 21. Oktober 1916 als Leutnant d. L. bei Bapaume.

Zu Michaelis 1918 wurde ich eingeschult. Nach sechsmaliger Umschulung, bedingt durch den häufigen Wohnungswechsel meines Stiefvaters, des Bauingenieurs Otto Lüke, bestand ich zu Ostern 1930 das Abiturium mit Auszeichnung an der Hohenzollernschule, Reform-Realgymnasium, Berlin-Schöneberg.

Seit dem Sommer-Semester 1930 studierte ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin Chemie. Meine Ausbildung erstreckte sich auf Chemie, physikalische Chemie, Physik, chemische Technologie, Mineralogie, Botanik und Philosophie. Am 18. Mai 1934 bestand ich den 2. Teil des Verbandsexamens.

Anschließend begann ich unter der Leitung von Herrn Dr. phil. habil. B. Blaser im I. Chemischen Institut der Universität Berlin mit dem praktischen Teil meiner Doktorarbeit: „Ueber die gemeinsame Autoxydation von Phosphor und Olefinen". Im Februar 1936 war die Arbeit abgeschlossen.

Ich möchte an dieser Stelle nicht verfehlen, Herrn Dr. Blaser aufrichtig für die in jeder Beziehung weitgehende Unterstützung zu danken, die er meiner Arbeit zu teil werden ließ.